

003219637

WPI Acc No: 1981-80195D/198144

Hydrogen prodn. from coal and/or heavy oil - by gasification
and shift conversion

Patent Assignee: HALDOR TOPSOE AS (TOPS)

Inventor: TOPSOEE H F A

Number of Countries: 008 Number of Patents: 009

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
FR 2478615	A	19810925				198144 B
NL 8101433	A	19811016				198146
DK 8001233	A	19811026				198147
JP 56149301	A	19811119				198202
DE 3111030	A	19820218				198208
ZA 8101834	A	19820225				198223
CA 1187702	A	19850528				198526
IT 1139029	B	19860917				198823
DE 3111030	C	19911121				199147

Priority Applications (No Type Date): DK 801233 A 19800321

Patent Details:

Patent No	Kind	Ln	Pg	Main IPC	Filing Notes
-----------	------	----	----	----------	--------------

FR 2478615	A	19			
------------	---	----	--	--	--

Abstract (Basic): FR 2478615 A

Prodn. of H₂ or NH₃-synthesis gas (H₂+N₂) from a feed comprising coal and/or heavy petroleum fractions is carried out by (a) gasifying the feed at high temp. with an O₂-contg. gas and steam; (b) cooling the raw product gas by quenching with water and/or by heat-exchange in a steam boiler; (c) scrubbing the gas to re-ove solids; (d) heating the gas by heat exchange with the product gas from the next step; (e) subjecting the gas to shift conversion using one or more S-resistant catalysts; (f) removing H₂S and CO₂ from the shift-converted gas; and (g) subjecting the gas to catalytic methanation to convert residual C oxides to CH₄.

Shift conversion can be effected using simple equipment and smaller amts. of catalyst than in the process of SW7215398-4.

Title Terms: HYDROGEN; PRODUCE; COAL; HEAVY; OIL; GASIFICATION; SHIFT;
CONVERT

Derwent Class: E36; H04; H09

International Patent Class (Additional): B01J-023/84; C01B-003/38;

C01C-001/04; C07C-001/02; C07C-009/04; C10J-003/00; C10K-001/00;

C10K-003/00

File Segment: CPI

Manual Codes (CPI/A-N): E31-A; E31-H; H04-E04; H04-E05; H04-E06; H09-C;

H09-D; N01-A; N02-E; N02-F; N03; N04

Chemical Fragment Codes (M3):

01 C101 C550 C810 M411 M720 M903 M910 N209 N224 N262 N441 N513 N514
N515 Q419

02 C107 C520 C810 M411 M720 M903 M910 N441 N513 N514 N515 Q419

03 A423 A424 A426 A427 A428 A541 A542 A544 A545 A546 A673 A674 A676
A677 A678 A940 C730 C810 M411 M730 M903 Q421

Derwent Registry Numbers: 1532-P; 1738-P

① 日本国特許庁 (JP)

② 特許出願公開

③ 公開特許公報 (A)

昭56-149301

④ Int. Cl.³ 識別記号 庁内整理番号
C 01 B 3/36 7059 4G
3/50 7059 4G
C 10 K 1/10 6561 4H
3/02 6561 4H

⑤ 公開 昭和56年(1981)11月19日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 10 頁)

⑥ 石炭および / または重質石油留分を水素またはアンモニア合成ガスに変換する方法

⑦ 特 願 昭56-39671

⑧ 出 願 昭56(1981)3月20日

優先権主張 ⑨ 1980年3月21日 ⑩ デンマーク (DK) ⑪ 1233/80

⑫ 発 明 者 ハルトール・フレデリック・アクセル・トプサー
デンマーク国ベドバック・フライデンルンツアレー11

⑬ 発 明 者 カールステン・セゼルボ・ニールセン
デンマーク国コペンハーゲン・イヨ・ホルスタインス・ガーデ 7 2

⑭ 出 願 人 ハルドール・トプサー・アクチエゼルスカベツト
デンマーク国リングビー・ニーマレベエイ55

⑮ 代 理 人 弁理士 江崎光好 外 1 名

明 細 書

1. 発明の名称 石炭および / または重質石油留分を水素またはアンモニア合成ガスに変換する方法

2. 特許請求の範囲

1. 石炭および / または重質石油留分の原料を水素または実質的に水素および窒素のみからなるアンモニア合成ガスに変換する方法において、下記各工程の記載された順序での組合せ、すなわち：

(a) 上記原料を高温反応において酸素含有ガスおよび水蒸気と共にガス化して粗製ガスを生成させ、

(b) (a) 工程よりの粗製ガスを急冷および / または水蒸気生成によって冷却し、

(c) 上記の冷却された粗製ガスをメタノール

熱交換することにより、所望の温度に再加熱し、

(d) 洗滌された、ススを含まない再加熱された粗製ガスを、1種またはそれ以上の耐イオウ性のソフト触媒の1個またはそれ以上の触媒床を、回またはそれ以上通過させることにより、(d) を (c) および (b) に変換するためのソフト変換にかけ、反応熱を (d) 工程におけるガスによる熱交換に利用し、

(e) ソフト変換されたガスから硫化水素および二硫化炭素を除去し、そして

(f) かくして酸性ガス成分を実質的に除去されたガスを、酸化炭素の残量をメタンに変換するための接触メタン化にかける、

という各工程の組合せを特徴とする前記変換方法。

以下に本発明の好ましい実施形態を、添付図面を参照して説明する。

図1は、本発明の方法の概略を示すブロック図である。

図2は、本発明の方法の他の実施形態を示すブロック図である。

図3は、本発明の方法の他の実施形態を示すブロック図である。

温度に相当する特許請求の範囲第1項または第2項に記載の方法。

4. 同工程においてシフト変換のために2個またはそれ以上の反応器を使用し、そしてこれらの反応器の間でボイラー給水を加熱し高温水蒸気を生成させることによつてガスを冷却する特許請求の範囲第1～3項のいずれかに記載の方法。

5. 水蒸気の凝縮に対して触媒を保護するために、ガスの露点より十分高い最低の可能な最終温度を得るような条件下でシフト変換を実施する特許請求の範囲第1～4項のいずれかに記載の方法。

6. ガスの露点より30～60℃高い最終温度、好ましくは露点より約40℃高い最終温度を得るような条件下でシフト変換を実施する特許請求の範囲第5項記載の方法。

7. 190～280℃の範囲内の温度においてシフト変換を完了する特許請求の範囲第1項記載の方法。

ば、1:3の化学量論的割合の、しかし時にはその他の割合の、そしてしばしば少量の不純物、すなわちアルゴンおよびメタンを伴つた、窒素および水素からなる最終的な合成ガスを、触媒、特に鉄および各種の助触媒からなる、例えばハルダー・トプソエ社(Haldor Topsøe A/S)により製造され供給されるアンモニア合成触媒KM型を用いることにより高圧において変換することである。

天然ガスおよび重質油からのアンモニア合成ガスの製造法の一例は、トプソエ(Haldor Topsøe)プロセス(Haldor Topsøe)およびニールセン(A. Nielsen)により「ケミカル・エンジニアリング・プログ्रेस(Chemical Engineering Progress)」第63巻第10号第67、68頁

に、スミスと1970年に記載されている、その例は本発明の範囲に属する。

8. シフト変換のためのイオン抵抗性触媒として、

(a) 1×10^{-1} 以下の解離定数を有する酸から調製された少なくとも1種のアルカリ金属化合物および周期表の第V B, V I B および V I I I 族の少なくとも1種の元素の水素化一酸が素化成分からなりa:bの比が1:200:1ないし1:10であり、そして担体に担持されまたは担持されていない触媒を使用する特許請求の範囲第1項～第7項のいずれかに記載の方法。

9. 同工程においてガス化のための酸素源として酸素富^{酸素}素を使用する特許請求の範囲第1項～第8項のいずれかに記載の方法。

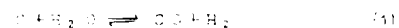
3. 発明の詳細な説明

本発明は石炭および/または重質石油留分の原料を水素またはアンモニア合成ガス、すなわち実質的に水素および窒素のみからなるいわゆる合成ガスに変換する方法に関する。

アンモニア合成の最終工程は、極めてしばし

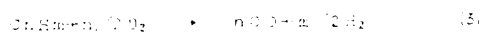
rk and Basal, 1977発行)の中に見出される。

アンモニアの需要は、肥料用および肥料の原料用に限らず、急激に増大しつつある。同時に、エネルギー不足の進行ならびに天然ガスの採取費用の増大は、合成ガスならびに水素の製造の他の油の原料、すなわち石炭、無煙炭、褐炭、泥炭および石油コークスを包含するコークス)かまたは重質石油留分を使用し、酸素および水蒸気を用いてガス化することを望ましいものとした。石炭を使用する場合、ガス化反応は次のように進行し：

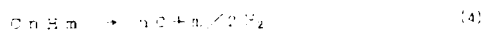


それによつてメタンおよび他の炭化水素および酸素化合物、特に石炭に含まれる不純物よりなる酸化物および硫化物、

重質成分は容易にメタン、エタンおよび
重質炭化水素の混合物からなるという事実から
時に複雑なものとなる。理想化された一般
式によって表わされる：

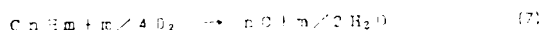
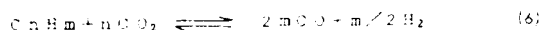
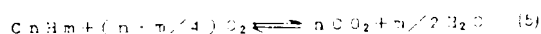


しかし、重質炭化水素の部分酸化による熱分解
でさえも遊離の炭素を生成するように様解する：

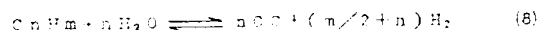


實際上、触媒を使用した場合、(3)および(4)の
両方の反応がある。例を挙げ、実用上化学量
論的量の以下の量が使用されるからである。

鉱油の部分酸化による他の可能な反応は、例え
ば：

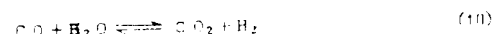


であり、過熱蒸気を用いる液体炭化水素の部
分酸化により次の反応が進行し：



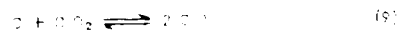
そして更に二次反応として反応(1)および(2)に

(Claude)プラント中で処理される。次の工程は、
いわゆるシフト法による一酸化炭素の二酸化炭
素への変換である：



このシフト法はこの反応経路をとつた場合、常
に高温シフト触媒を用いる高温シフト反応（少
くとも330度）により、そして場合によつて
はたいて低温シフト触媒を用いる低温シフト反
応（約200度）まで低く、式によつて行なわれる。
高温シフト触媒は、大抵FeおよびNiまたはFe
の酸化物からなる。もしこの型のシフト触媒が
用いられるならば、COの含量は約5%未満に
減少せらる。もし反応が第二工程において低
温度シフト触媒を使用する2工程で行なわれる
ならば、COの含量は乾燥ガス基準で計算して約
1%未満まで減少せらる。この場合のその

による反応が起こる：

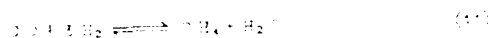


ガス化反応器中の通常の滞留時間は、反応(1)お
よび(9)を完全に進行せしめるには不十分なので、
常にガス化の終了時に原料ガス中に常に若干の
ススが残存する。重質燃料油を使用した場合に
は、ススの量は、原料の重量の3%まで達する
ことがある。

最近における所望の合成ガスへのガス化によ
つて生成する原料ガスのその後の処理は、大抵
原理的に異なる2つの経路を経て行なわれる。
両者はストレルツォフ (Samuel Stralzeff) に
よつて「ハイドロカーボン・プロセスング」
(Hydrocarbon Processing) 1974年12
月号第79〜87頁）に発表され、^文論分に記載
されている。

上記の反応経路のうちの1つにおいては、原
料ガスは廃熱ボイラー中で冷却された後に、ス
ス除去装置内で露点以下に冷却される。そこで
イオウが除去され、硫黄元素は例えばクラウス

つてガスを低温シフト反応器に導入する前に、
ガスからすべてのイオウ化合物を徹底的に除去
することが必要である。COはアンモニア触媒に
とつて触媒毒であるので、シフト反応後に残存
する残留COを除去しなければならない。これは、
この反応経路においては、液体窒素で洗滌する
低温法で行なわれる。低温シフト触媒が使用さ
れた場合には、メタン化、すなわち下記反応に
よるメタンへの変換によつてCOを除去すること
も可能である：



メタン化は一酸化炭素の含量が低い場合にの
み経済的に正当化され、従つてシフト反応が高
温シフト触媒上でのみ行なわれる場合には使用
することができない。窒素洗滌またはメタン化
の前は、ガスから二酸化炭素を除去しなければ

触媒は、そのために非常に早く劣化するから、高

純度の窒素が、そのために必要である。窒素が

成ガスに添加される。実地上、窒素は生ずる大気中の空気を酸素留分と窒素留分とに分留することにより供給され、次に前者は部分酸化にそして後者は窒素洗滌に使用される。

他の反応経路では、ガス化によつて生成される粗製ガスは、いわゆる色合により直接に冷却され、同時にススの除去が行なわれる。色合とは、本明細書においては常にガスを液体の水と直接に接触せしめることにより冷却することを意味するものとする。この水は通常、150~250℃の温度を有し、それに対応する圧力下にある。ススの除去後の粗製ガス中の水の含量は、この段階におけるシフト反応によるCO変換を正当化するのに十分である。このガスはなおイオウを含有しているので、耐イオウ性のシフト触媒を使用することが必要であり、上記の方法の開発当時において知られていた耐イオウ性シフト触媒としては、すべての高温シフト触媒であり、この場合のCO変換は通常高温域において実施される。これは通常2段階に行なわれ、その後イ

オウ化合物、特に H_2S の除去が行なわれ、 CO_2 の除去は通常単一の洗滌工程において実施される。硫化水素は、例えばクロロスulfonateにおいて処理される。精製されたガスは、約4.8モル%の CO を含有し、最終的に液体窒素で洗滌され、それによつてアンモニア合成ガスは、必要量の窒素を得る。

いずれの場合においても公知の方式で圧縮されそしてアンモニアに置換される合成ガスが得られる。

大略、上記2つの方法においては、同様なエネルギー需要が見込まれ、そして必要な工場の設備に対してほぼ同様な投資額が必要とされる。

窒素を製造する場合には、最終的なガス精製は、液体 N_2 での洗滌によつては行なわれず、これに反して通常銅基オクサビニルによつて行なわれ、そして除去された CO はシフト部入口に再循環される。

スエーデン特許公告第394,192号(特許第7215398-4号)(1971年11月26

日の英国特許出願第54987/71の優先権を主張)には、水素富含有ガス流を得るために、燃料の部分燃焼によつて得られ、主として水素、一酸化炭素およびメタン粒子を含有する原料ガスを変換し精製する方法が記載されている。この原料ガスは220~300℃に冷却される。冷却は急冷によつて開始されてもよいが、いくとも900℃の温度で送入されなければならない昇熱ダイラにおいて終了される。冷却後、ガス中に存在するススは、場合によつては、熱浴により蒸発するかまたはサイクロンを通過させることにより部分的に除去される。 CO は、隔離部材によつて分離されそして支持された多数のワイヤメッシュの層板を有する複雑な構造を有する1個またはそれ以上の反応器内の触媒床にわたって置換される。 CO を通ずることにより

間で220~300℃に、好ましくは急冷によつて冷却される。 CO 変換が完了した時に、ガスは冷却領域において冷却され、その中でススおよび炭が除去される。ススを除かれたガスは、凝縮物を除去するために洗滌され、それは酸性成分(H_2S および CO_2)について精製され、そして酸化炭素の残留はメタン化される。スエーデン特許第394,192号明細書には、上記方法は、シフト変換前の急冷および再加熱が必要であるがゆえに経済的であることが述べられ、またシフト変換の他のススを除去することが必要でなく、またイオウ化合物は、その変換後に除去しうるので有利であることが述べられている。

ある点ではシフト変換の間ガス中にススを残在せしめることが有利であることが、他の方面

りに触媒床に於いて通さなければならないという事は、同じ理由で不利である。なぜならば、そのことはガスと触媒との間の接触が不適当となり、それによつて触媒の体積当りの変換率が低くなるという結果になる。このことはさもなければ必要とされるであろうより多量の触媒およびより大きな反応器に対する投資を必要とする。

本発明の目的は、低廉な燃料を水素またはアンモニア合成ガスに変換するにあたり、上述の欠点を除き、そして露点と熱力学的平衡の考慮によつて決定される可能な最も高い温度との間のいかなる所望の温度において実施することができ、しかもエネルギー消費量および装置に対する投資額の両者を低減せしめる方法を提供することである。これはそれ自体公知の手段の新規な組合せによつて得られ、そしてこの組合せにおいて上記のスウェーデン特許公告による方法と同様に、ソフト変換は酸性成分(H_2S および CO_2)のための精製の前で実施され、 CO 除去のために

る熱交換に利用し、

- (d) ソフト変換されたガスから酸化水素および二酸化炭素を除去し、そして
 - (e) このようにして酸性ガス成分を実質的に除去されたガスを、酸化炭素の残量をメタンに変換するための接触メタン化にかける、
- という工程の組合せを特徴とする、本発明の方法によつて達成される。

本方法は前述のスウェーデン特許公告から公知となつてゐる方法とはいくつかの点において異なる。まず、本方法は常用される簡単な反応器を利用することができ、従来技術におけるような複雑な反応器を必要としない。ススはソフト変換の前にガスから除去されるので、触媒粒子上にススを付着させるかそれならぬ、ガスを触媒床を通過させることができる。それによ

用いられる。

上記の目的は、下記の各工程の記載された順序での組合せ、すなわち：

- (a) 原料を高温域において酸素含有ガスおよび水蒸気と共にガス化して粗製ガスを生成させ、
- (b) (a)工程よりの粗製ガスを急冷およびまたは水蒸気生成によつて冷却し、
- (c) 冷却された粗製ガスをスクラビング液にかけるススおよびその他の存在しうる固体の不純物を完全に除去し、
- (d) 冷却された、ススを含まない粗製ガスを、次の酸化炭素を交換する工程よりの流出ガスと熱交換することにより、所望の温度に再加熱し、
- (e) 加熱された、ススを含まない、再加熱された粗製ガスを、一種またはそれ以上の耐イオン性のソフト触媒の一個またはそれ以上の触媒床を一回またはそれ以上通過させることにより、 CO を CO_2 および H_2 に変換するソフト変換にかけ、反応熱を(f)工程におけるガスによ

使用されるので、この冷却-再加熱は、なんら欠点となるものではない。ガスを急冷するため(f)工程における急冷の使用を90%以上の温度に限定する必要はなく、それによつて水蒸気の生成による急冷および冷却を、所望のように互いに調整することができ、それによつてこの調整は、所望の量の水蒸気(をガスに正確に添加するために利用することができる)と上記の先行技術においては、各ソフト反応器の出口におけるガス温度が好ましくは350-450°Cであるべきことを規定しているが、それに対して本方法は最後のソフト反応器の出口におけるガス温度を190-280°Cに調整することができる。

このより低い出口温度は CO のより高い変換率を保障する。

本発明の他の特徴は、添付の図面を参照すればよく理解される。

図1は、本発明の方法を実施するための装置の概略図である。

図2は、本発明の方法を実施するための装置の概略図である。

図3は、本発明の方法を実施するための装置の概略図である。

の圧力を使用してもよい。その方法をアンモニア合成ガスの製造に使用するならば、比較的に高圧の範囲内の圧力におけるガス化工程に粗製ガスを付することが好都合であり、そのことは粗製ガスの合成ガスへの変換の間中、ほとんど変更せずに維持することができ、それによつて合成ガスの圧力の増加を、通常例えば 150~250 パールの圧力で行なわれるアンモニアへの最終的変換を考慮して、単一の圧縮工程において実施することができる。すなわち、50~250 パール、好ましくは 50~80 パールの範囲内の圧力を有する粗製ガスを得ることが有利である。

例工程における冷却は、もつばら水蒸気の生成によるかまたはもつばら急冷によつて行なわれ、それによつてスス除去の一部はすでにこの段階において起つてゐる。しかしながら、本発明によれば、冷却は、急冷および高圧水蒸気の生成による冷却の組合せによつて実施される。この組合せ冷却法により、一部は急冷により一

即ち水蒸気生成により除去される熱の量の正確な値を算出することによつて、水・水蒸気の含量を所望の水率に予め規定することができる。このことは特に次のシフト変換にとつて重要なことである。何となれば、この工程においては急冷のみによつて通算得られる含量よりも低い水蒸気含量を使用することが最適であるからである。

多くの場合に、粗製ガスを490～800℃の範囲内の温度で急冷しそして水蒸気の生成によつて冷却の残りを行なうことが有利である。

たとえ固体の一部が急冷によつて除去されるとしても、ススの除去は、水でスクラビングすることによつて行なわれる。ススの除去はいかなる慣用の方法によつて行なわれてもよい。

シフト反応による CO 変換の前に、ススを除去されたガスは、CO 変換装置への入口流と出口流との間の熱交換により所望の温度に加熱される。反応はそれ自体露点と平衡温度によつて決定される最高温度との間のいかなる温度において実

施されてもよい。前述のように、熱力学的理由から可能な最低の変換温度を使用することが望ましいが、他方その温度は露点によつて限定され、例えば約30°Cの上昇のみならず、また触媒の活性に対する温度限定もまた考慮に入れなければならない。

ソフト交換は、假またはそれ以上のソフト反応器において、種またはそれ以上の對イオウ性イオウ触媒を用いて実施される。一般に、少くともソフト工程の最後の部分においては低溫ソフト反応であり、そしてイオウを含む雰囲気中、高温ソフト触媒としてまた約１００℃までの低い温度において低溫ソフト触媒として作用しうる特別な触媒が使用される。そのような触媒の利用可能性が本発明の重要な前提条件である。

新刊增補三才圖會

化合物、および(b)周期表の第VB族（バナジウム、ニオブウム、タンタル）、第VIB族（クロム、モリブデン、タンダステン）および第VII族（鉄、コバルト、ニッケル、貴金属）に属する少くとも1種の元素の水素化-脱水素化成分からなり、a：bの比が1：1000、ないし1：10であり、そして担体に担持されまたは担持されていない触媒が好都合に使用される。触媒は硫化されていてもよい。成分例はカリウムまたは硫化セシウムであるのが有利である。成分例としては、好ましくは金属または金属化合物の組合せ、特に好都合にはニッケルおよびタンダステン、またはモリブデン、コバルトおよびモリブデン、または鉄およびクロムが使用される。

前述のように、ソフト変換は、ガスの露点より僅かに高い最終温度が得られるような諸条件の下で行われる。

1998, 1999, 2000, 2001, 2002, 2003, 2004, 2005, 2006, 2007, 2008, 2009, 2010, 2011, 2012, 2013, 2014, 2015, 2016, 2017, 2018, 2019, 2020, 2021, 2022, 2023, 2024, 2025, 2026, 2027, 2028, 2029, 2030, 2031, 2032, 2033, 2034, 2035, 2036, 2037, 2038, 2039, 2040, 2041, 2042, 2043, 2044, 2045, 2046, 2047, 2048, 2049, 2050, 2051, 2052, 2053, 2054, 2055, 2056, 2057, 2058, 2059, 2060, 2061, 2062, 2063, 2064, 2065, 2066, 2067, 2068, 2069, 2070, 2071, 2072, 2073, 2074, 2075, 2076, 2077, 2078, 2079, 2080, 2081, 2082, 2083, 2084, 2085, 2086, 2087, 2088, 2089, 2090, 2091, 2092, 2093, 2094, 2095, 2096, 2097, 2098, 2099, 2100, 2101, 2102, 2103, 2104, 2105, 2106, 2107, 2108, 2109, 2110, 2111, 2112, 2113, 2114, 2115, 2116, 2117, 2118, 2119, 2120, 2121, 2122, 2123, 2124, 2125, 2126, 2127, 2128, 2129, 2130, 2131, 2132, 2133, 2134, 2135, 2136, 2137, 2138, 2139, 2140, 2141, 2142, 2143, 2144, 2145, 2146, 2147, 2148, 2149, 2150, 2151, 2152, 2153, 2154, 2155, 2156, 2157, 2158, 2159, 2160, 2161, 2162, 2163, 2164, 2165, 2166, 2167, 2168, 2169, 2170, 2171, 2172, 2173, 2174, 2175, 2176, 2177, 2178, 2179, 2180, 2181, 2182, 2183, 2184, 2185, 2186, 2187, 2188, 2189, 2190, 2191, 2192, 2193, 2194, 2195, 2196, 2197, 2198, 2199, 2200, 2201, 2202, 2203, 2204, 2205, 2206, 2207, 2208, 2209, 2210, 2211, 2212, 2213, 2214, 2215, 2216, 2217, 2218, 2219, 2220, 2221, 2222, 2223, 2224, 2225, 2226, 2227, 2228, 2229, 2230, 2231, 2232, 2233, 2234, 2235, 2236, 2237, 2238, 2239, 2240, 2241, 2242, 2243, 2244, 2245, 2246, 2247, 2248, 2249, 2250, 2251, 2252, 2253, 2254, 2255, 2256, 2257, 2258, 2259, 2260, 2261, 2262, 2263, 2264, 2265, 2266, 2267, 2268, 2269, 2270, 2271, 2272, 2273, 2274, 2275, 2276, 2277, 2278, 2279, 2280, 2281, 2282, 2283, 2284, 2285, 2286, 2287, 2288, 2289, 2290, 2291, 2292, 2293, 2294, 2295, 2296, 2297, 2298, 2299, 2300, 2301, 2302, 2303, 2304, 2305, 2306, 2307, 2308, 2309, 2310, 2311, 2312, 2313, 2314, 2315, 2316, 2317, 2318, 2319, 2320, 2321, 2322, 2323, 2324, 2325, 2326, 2327, 2328, 2329, 2330, 2331, 2332, 2333, 2334, 2335, 2336, 2337, 2338, 2339, 2340, 2341, 2342, 2343, 2344, 2345, 2346, 2347, 2348, 2349, 2350, 2351, 2352, 2353, 2354, 2355, 2356, 2357, 2358, 2359, 2360, 2361, 2362, 2363, 2364, 2365, 2366, 2367, 2368, 2369, 2370, 2371, 2372, 2373, 2374, 2375, 2376, 2377, 2378, 2379, 2380, 2381, 2382, 2383, 2384, 2385, 2386, 2387, 2388, 2389, 2390, 2391, 2392, 2393, 2394, 2395, 2396, 2397, 2398, 2399, 2400, 2401, 2402, 2403, 2404, 2405, 2406, 2407, 2408, 2409, 2410, 2411, 2412, 2413, 2414, 2415, 2416, 2417, 2418, 2419, 2420, 2421, 2422, 2423, 2424, 2425, 2426, 2427, 2428, 2429, 2430, 2431, 2432, 2433, 2434, 2435, 2436, 2437, 2438, 2439, 2440, 2441, 2442, 2443, 2444, 2445, 2446, 2447, 2448, 2449, 2450, 2451, 2452, 2453, 2454, 2455, 2456, 2457, 2458, 2459, 2460, 2461, 2462, 2463, 2464, 2465, 2466, 2467, 2468, 2469, 2470, 2471, 2472, 2473, 2474, 2475, 2476, 2477, 2478, 2479, 2480, 2481, 2482, 2483, 2484, 2485, 2486, 2487, 2488, 2489, 2490, 2491, 2492, 2493, 2494, 2495, 2496, 2497, 2498, 2499, 2500, 2501, 2502, 2503, 2504, 2505, 2506, 2507, 2508, 2509, 2510, 2511, 2512, 2513, 2514, 2515, 2516, 2517, 2518, 2519, 2520, 2521, 2522, 2523, 2524, 2525, 2526, 2527, 2528, 2529, 2530, 2531, 2532, 2533, 2534, 2535, 2536, 2537, 2538, 2539, 2540, 2541, 2542, 2543, 2544, 2545, 2546, 2547, 2548, 2549, 2550, 2551, 2552, 2553, 2554, 2555, 2556, 2557, 2558, 2559, 2560, 2561, 2562, 2563, 2564, 2565, 2566, 2567, 2568, 2569, 2570, 2571, 2572, 2573, 2574, 2575, 2576, 2577, 2578, 2579, 2580, 2581, 2582, 2583, 2584, 2585, 2586, 2587, 2588, 2589, 2590, 2591, 2592, 2593, 2594, 2595, 2596, 2597, 2598, 2599, 2600, 2601, 2602, 2603, 2604, 2605, 2606, 2607, 2608, 2609, 2610, 2611, 2612, 2613, 2614, 2615, 2616, 2617, 2618, 2619, 2620, 2621, 2622, 2623, 2624, 2625, 2626, 2627, 2628, 2629, 2630, 2631, 2632, 2633, 2634, 2635, 2636, 2637, 2638, 2639, 2640, 2641, 2642, 2643, 2644, 2645, 2646, 2647, 2648, 2649, 2650, 2651, 2652, 2653, 2654, 2655, 2656, 2657, 2658, 2659, 2660, 2661, 2662, 2663, 2664, 2665, 2666, 2667, 2668, 2669, 2670, 2671, 2672, 2673, 2674, 2675, 2676, 2677, 2678, 2679, 26

Journal of Management Education 30(6)p.789-804
© The Author(s) 2006. Reprints and permissions:
<http://www.sagepub.com/journalsPermissions.nav>

より十分に高い可能な最高の最終温度を得るより調整することができ、ソフト交換は、ガスの露点より300〜500度高い最終温度、好ましくは露点より約400度高い最終温度を得るよりな条件下において特に好都合に行なわれる。

実際上、ソフト交換、またはその最終部分を、190〜280度での範囲において実施することが通常可能である。

かくしてソフト交換は、少なくとも部分的にそして少なくともその最終部分に関する限り、低い温度によつて行なうことができるということとは有利である。何故ならば、これはより高い温度を使用した場合よりもより高い一酸化炭素より二酸化炭素への変換率を含むからである。というのは、反応(10)は、熱力学的に、より低い温度により右方へ進行しそしてより高い温度によつて左方へ進行するからである。本発明の方法によれば、低温活性ソフト触媒を使用した場合には、ガス状のイオウ化合物の存在する場合においても、約35%のCO含量の代りに、約0.5%

またはそれ以下のCO含量まで減少せしめることが可能である。この場合、水素により高い収量を得られる。それはCOの減量は反応(11)によるメタン化によつて除去されうるといふより以上の利点を意味する。そのような少量のCOのメタン化は、経済的な方法で可能であり、窒素洗滌によつて酸化炭素を除去する場合に必要な、190〜200度での温度における凍結装置のための投資費用、操作費用およびエネルギー消費を避けるという利点が得られる。前述の如く、メタン化によつては経済的に35%というような高の量のCOを除去することは不可能である。

石油留分からアンモニア合成ガスを製造するための公知の方法に関する前述の事実から理解されるように、イオウを除去する前にソフト交換を実施することが最も有利である。何故ならば、その場合には、酸性ガスの除去のための一つの洗滌方法において二酸化炭素と同時にイオウ（特に硫化水素の形で）を除去することが

できるからである。従来は、イオウの存在下に低温度ソフト触媒を使用することができなかつた。なとなれば、それらの触媒は、すべてイオウに対して敏感であり、極めて急速にイオウに被毒されてしまつたからである。前述の耐イオウ性の触媒は、耐イオウ性であるのみでなく、ある最少量の H_2S の存在を必要とさえする。

使用された交換方法の利点は、低い水/乾燥ガス化によつてさえも、それが式(1)および(2)による顕著なメタン化をもたらさないということである。実質的なメタン化は、合成水素の損失を意味するであろう。合成されたメタンが本方法において燃料として利用されるであろうということは事実であるが、あまり多量のメタンは、エネルギー経済に悪影響を与えるであろう。それは第一に高コストで脱炭素化が低コスト

の一酸化炭素の変換は、通常、低温および高温の両方における、例えば190〜480度におけるソフト反応に使用でき、そしてイオウの存在を許容しあるいは必要とさえする触媒を用いて行なわれる。ガスの流量は、臨界的な因子ではなく、そのような反応において普通であり、例えば毎磅触媒の体積当りのガスの体積が300〜~~3,000~~ (Nm³/h)の範囲内の空間速度を使用することが可能である。たとえソフト反応が高温度において行なわれうとしても、前記の理由で、触媒上への液体の水の凝縮が触媒を損傷させることがあるので、できる限り低い温度において、なお露点より高い温度で操作するのが極めて有利である。

触媒のイオウ許容性のゆえに、酸性ガス、すなわち主として二酸化炭素および硫化水素は、

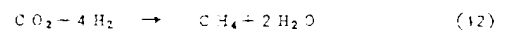
スチュー・ビン(W.J. Stuehn) による論文、"メ
リックス・オブ・アンダーガス・リムーバル・プ
ロセス (Merits of undergas removal pro-
cesses)", (Hydrocarbon Processing, 1978年
2月号, 第125-130頁) に記載されてい
る。例示としてここにサリエチレンジアミ
ン・ジメチルエーテルを含有する溶解中への吸収
("セレキソール" (Selextol) 法)、熱炭酸カ
リウム溶解中への吸収 ("ベンフィールド" (Benfield)
法)、カリウム塩溶解中への吸収 ("カタカーブ"
 (Catacarb) 法)、メタノール中への吸収 ("レ
クタソール" (Rectisol) 法)、ジメチルエー
テル中への吸収、および種々の他のプロセスによる
吸収、をここに挙げる事ができる。

シフト反応の完了時における温度の低いこと
が、前述の如く、COの高い変換率を可能にする
ので、酸性ガスの除去後の酸化炭素、すなわち
COおよびCO₂の残存含量が十分に低いので、メ
タン化によって有利に除去することを可能にする。
それによつて、付却のエネルギーを多量に

消費するゆえに、経費のかさむ空素残液を避け
られる。

本方法および使用される触媒は、更に、酸化
カルボニルがCO₂およびH₂Oにより完全に置換
され、これらは酸性ガスの除去によつて容易に
除去され、それによつて、生じたガスが例
えばアンモニア合成のような次のプロセスを訪
げるイオン化合物を含有しないという利点を有
する。

酸性ガス、すなわち特にH₂SおよびCO₂につ
いてのシフト置換されたガスの精製は、多数の
公知の方法で実施される。酸性ガスの除去後、
なお少量のCOが残存し、そしておそく少量の
CO₂もまたガス中に残存するかもしれない。両
者は使用される前記のメタン化処理によつては
ほとんど完全に除去され、COに関する吸着反応
(1)により、一方CO₂は次式に従つてメタン化
される：



もし本方法が水を製造するために用いられ

るならば、それはここで完了する。それがもし
アンモニア合成ガスの製造に使用されるならば、
窒素が添加されなければならない。これはH₂を
溶解に添加することによつて供給されるが、
本発明によれば、原料のガス化のための酸素源
として酸素豊富な空気をを使用することによつて極
めて有利に行なわれ、それによつて酸素は例え
ば何の全反応段階の間も、ガス中に存在する
であろう。

このことは、それによつて処理ガスの大部分が
達成され、それによつて同じ空気を何回も利
用して原料の処理が可能である。この空気を消費
がガス化が純效率を用いて行なわれるという条
件よりも一層低くなるという利点を有する。
処理ガス中の窒素の存在は、また処理ガスに純
容量の増加および該ガスの貯蔵を可能にする。

変換率が得られる。ガス化に酸素豊富な空気を
使用することにより、最終的に純酸素の購入ある
いは酸素生産のための装置を建設する費用が節
約される。

例えば前記の公知の方法に関連する通常の空
素残液においては、精製ガス中のN₂の含量は約
10%となり、その後、アンモニア合成のため
の相対的な化学量論的割合を得るために更にN₂
が添加される。従つて、酸素豊富な空気を
用いるガス化は、酸素残液に関連して有利ではない。
なるとなれば、約10%を超えるN₂の含量の
窒素残液で置換して、必要となるN₂の量
のかなりの増加をもたらす結果となる。

本発明による方法は、出発原料として重質石
油留分を使用する場合では特に有用である。
処理ガスは、水を製造する場合には純酸素

て水蒸気を冷却しなされる。典型的には、温度はこの原則により10〜140℃で上昇する。ガス化によって生成された粗製ガスは冷却されるが前述の理由によつて好ましくは急冷と更にボイラーにおける付加的な冷却との組合せによつて行なわれる。かくして、冷却中、高圧水蒸気を調整するために凝熱ボイラーにおいて粗製ガスの熱含量を一部利用することができる。冷却後、ガスはススおよび場合によつては他の固体を公知方法で除去するためにススクラパー内で更に冷却される。この冷却は粗製ガスの露点に近い温度まで行なわれる。ガス中の温度および水蒸気の濃度は、全圧および急冷および水蒸気生成によつてそれぞれ除去される熱の量の相対割合に左右される。有利には、これらのパラメータは、水蒸気の濃度が正確に次のシフト置換によつて最適となるように相互に調整される。

本発明によつて水素を製造すべき場合には、ガス化に純酸素もまた使用される。アンモニア合成ガスを製造すべき場合には、その代りに大

気中の空気を酸素と混合することによつて得られる酸素富有空気を使用するのが有利である。その割合は、メタン化法の後には得られる合成ガスと本発明の方法によつて水蒸気および純酸素を用いるガス化により生成される粗製ガスから得られるか、あるいはパーシガスのための抽出装置から得られる酸素富成分の任意の混合物とがアンモニアの生成のための窒素の化学量論的量を、すなわち約1:1の $H_2:N_2$ の比で実質的に含有するように、割合を計算することができる。しかしながら、その他の酸素対空素の割合もまた考慮される。

本発明の方法を富化された空気でガス化された重油よりのアンモニア合成ガスの製造例によつて更に詳細に説明する。

例

下記の流れをガス化する：

燃料油：322 g/h (C 85.3%, H 10.5%, O 4.0%, N 0.2%)
富化空気：55.281 N_2/H_2O_2 43.9%, N_2 5.5%, Ar 1.1%)

される。

ボイラーの後方でガスを更にスクラパーで240℃の露点において急冷し、それによつて0.76の水対乾燥ガスの比が達成される。急冷用水の全量は21.830 kg/hである。

ガス分析

スス・スクラパーを出た精製ガスを入口流と出口流との間の熱交換によつて240℃に加熱し、乾燥のガス・スクラパーをさらに貫流させる。これらはすべて下方への流れおよび固定触媒床を有する反応器である。

反応器4の出口流の乾燥ガスの組成(モル%)およびその他のデータを次に示す：

コンバーター1 コンバーター2 コンバーター3

H_2	49.2	51.7	53.4
N_2	1.4	1.7	1.7

8.5 Kg/cm^2 , 600℃, 9.85モルの O_2 を空気に混合することにより調整

水蒸気：130 g/h

これによつて次の組成の水蒸気は希薄に入れないを有する粗製ガスが生成される：

	モル%
H_2	34.0
N_2	24.2
CO	3.7
CO_2	3.1
Ar	0.5
CH_4	0.2
H_2O	0.1
CO_2	0.3

温度は300℃で、圧力は0.8 Kg/cm^2 , 流量：

120.2 g/h (1) 乾燥ガス(2) 乾燥ガス(3) 乾燥ガス

H ₂ O	0.1	0.5	0.1
CO ₂	1.00ppm	2.1ppm	1.3ppm
乾燥ガスの出口流率Nm ³ /h	120,440	120,440	116,400
温度(入口/出口)(℃)	25/44	25/240	245/245
H ₂ O/乾燥ガス入口	0.78	3.57	0.32

反応熱はボイラー供給水をするために熱するための高温水蒸気を生成させるために利用される。場合によっては、吸収冷却装置を、20℃まで冷却するために使用してもよい。

酸性ガスの除去

プロセスガスを酸性ガスを除去するための装置、例えばモックミール(Mockmill)装置に送り、そこでCO₂およびH₂Oを除去し、分離し、それによってH₂Oに富んだ流れが得られ、このものはクラウス(Claus)装置に使用される。

このようにして精製されたガスをその後、残存するCOおよびCO₂を除去するためにメタン化する。

酸性ガスの除去およびメタン化の後の組成

のモルモルを並びにその他のデータを表に示す：

	酸性ガスの除去後	メタン化後
H ₂	74.0	72.4
N ₂	25.2	26.0
CO ₂	1.0	
CO	0.1	
Ar	0.5	0.52
CH ₄	0.25	1.38
乾燥ガスの出口流率Nm ³ /h	120,440	116,400
温度(入口/出口)(℃)		320/380
圧力		7.0Kg/cm ² g

メタノール合成

メタン化されたガスをパージガス回収装置から送られたH₂-富相ガスと混合し、そして圧縮した後、得られた合成ガスを合成循環系に供給する。

160 Kg/cm²gの圧力で操作される合成コンバータは、デンマーク国特許出願第1041/77に記載されているような、このコンバータ

からの出口ガスを急冷するためのボイラー供給水のための水蒸気ボイラーおよび予熱器を有するコンバータである。

パージガスは乾燥パージガス回収装置に供給され、その中でArおよびCH₄の大部分が凝縮によって除去され、そして未凝縮物等は、圧縮機の吸入側に再循環される。

ガスの組成(モルモル)および流量は下記のとおりである：

	残存ガス抽出装置からの水蒸気含有物	合成メタノール供給ガス	コンバータ入口流	コンバータ出口流
H ₂	69.9	73.57	73.57	67.27
N ₂	8.39	24.55	24.55	17.67
CH ₄				1.38
Ar	0.98	1.54	3.03	3.41
CO ₂	2.67	1.27	1.27	1.27